

OCTROOIRAAD



NEDERLAND

Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag No. 6 4 1 4 8 0 8

Klasse 57 b 11 a 2 b (124 bg 5 d 2 c;
124 bg 5 g; 124 hb 10 a).

I. P. C. G 03 c (C 07 c; C 07 d).

Indieningsdatum: 18 december 1964, Datum van terinzagelegging: 19 juli 1965.
24 uur.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en tekening(en), zoals deze op bovengenoemde datum werden ingediend.

Aanvrager: KALLE AKTIENGESellschaft te Wiesbaden-Biebrich,
Bondsrepubliek Duitsland.

Gemachtigde: Vereenigde Octrooibureaux (Ir. H.J. Kooy Jr. c.s.)

Ingeroepen recht van voorrang: 18 januari 1964 - No. K 51 880 IXa/57b-
Bondsrepubliek Duitsland.Korte aanduiding: "Lichtgevoelig kopieermateriaal met een aan
één zijde gediazoteerd p-fenyleendiaminederivaat
als lichtgevoelige stof."

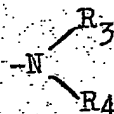
De octrooiaanvraag 297.944 Ned. heeft betrekking op een lichtgevoelig kopieermateriaal, dat bestaat uit een laagdrager en een lichtgevoelige stof, te weten eenderivaat van een aan één zijde gediazoteerd p-fenyleendiamine met de algemene formule A van het formuleblad, waarin R_1 een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen, R_2 een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of een aralkylgroep met ten hoogste 10 koolstofatomen, of R_1 en R_2 tezamen met het stikstofatoom, waaraan ze zijn gebonden een heterocyclische groep vormen, die één of meer substituenten kan dragen, en voorts Z een alkoxygroep, een gearyleerde alkoxygroep, een aryloxygroep en een groep



6 4 1 4 8 0 8

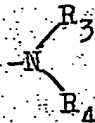
5 voorstelt, waarin R_3 en R_4 elk een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of tezamen met het stikstofatoom waaraan ze zijn gebonden, een heterocyclische groep vormen, die één of meer gesubstituenten kan dragen en X: waterstof, halogeen of een methylgroep, Y het anion, van een zuur, n een geheel getal van 1 t/m 4 en m gelijk aan 0 of 1 zijn en waarin de $n + m$ tenminst gelijk is aan 2.

10 De uitvinding heeft nu betrekking op een lichtgevoelig kopieermateriaal met een lichtgevoelige stof met de algemene formule A, maar waarin $m = 0$ en de groep $-(CH_2)_n-Z$ veranderd is. Volgens de onderhavige uitvinding bezit het kopieermateriaal een lichtgevoelige stof met de bovengenoemde formule A waarin de groep $-(CH_2)_n-$ door een groep $-CH_2-CHOH-$ 15 CH_2- is vervangen, en Z behalve de in de genoemde aanvraag genoemde groepen ook een alkylmercaptogroep, een arylmercaptogroep of een groep



20 kan voorstellen, waarin R_3 waterstof of een hydroxyalkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen en R_4 een hydroxyalkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of een aralkylgroep met ten hoogste 10 koolstofatomen voorstellen.

25 Het onderhavige lichtgevoelige kopieermateriaal verschilt dus duidelijk van het kopieermateriaal volgens de aanvraag 297.944; het kan ook door de formule B van het formulblad worden weergegeven, waarbij R_1 , R_2 , X en Y de bovenweergegeven betekenis bezitten en Z een alkoxygroep, een gearyleerde alkoxygroep, een aryloxygroep, een alkylmercaptogroep, een arylmercaptogroep of een groep



35 voorstelt, waarin R_3 waterstof, een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met ten hoogste

4 koolstofatomen, R_4 een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of een aralkylgroep met ten hoogste 10 koolstofatomen voorstellen, of R_3 en R_4 tezamen met het stikstofatoom, waaraan ze zijn gebonden, een heterocyclische groep kunnen vormen, die één of meer substituenten kan dragen.

Z stelt als alkylmercaptogroep bij voorkeur een lage alkylmercaptogroep voor en als arylmercaptogroep bij voorkeur een fenylmercaptogroep, die desgewenst door niet-reactieve substituenten, b.v. door lage alkylgroepen of chlooratomen kan zijn gesubstitueerd. R_3 en R_4 als hydroxylalkylgroepen zijn bij voorkeur monohydroxyalkylgroepen, maar kunnen ook meer dan een hydroxylgroep bevatten, R_4 stelt als aralkylgroep bij voorkeur de benzylgroep voor, die desgewenst lage alkylgroepen of andere kernstandige niet-reactieve substituenten kan bevatten.

Dit diazotypmateriaal is evenals het diazotype-materiaal volgens 297.944 Ned. zeer lichtgevoelig, bijzonder stabiel en goed verenigbaar met toeslagstoffen en katalysatoren, zoals citroenzuur, thioreum, zinkchloride en naptaleen-1,3,6-trisulfonzuur (natriumzout). Het materiaal kan zowel voor een droog als een halfnat procédé worden toegepast.

De onderhavige diazoverbindingen zijn nieuw en worden over het algemeen als diazoniumchloriden, in de vorm van dubbelzouten met metaalchloriden, zoals zinkchloride of cadmiumchloride, toegepast. Andere afscheidingsvormen, b.v. sulfaten, fosfaten en boorfluoriden kunnen eveneens worden toegepast.

De bereiding van de diazoverbindingen kan op eenvoudige wijze volgens in de literatuur bekende methoden worden uitgevoerd, speciaal wanneer verbindingen worden gewenst, die op de p-plaats ten opzichte van de diazogroepen een heterocyclische ring bezitten. In dit geval wordt b.v. 2-chloor 5-nitrofenol met epichloorhydrine in tegenwoordigheid van een alkali veretherd en de aan de etherzijketen aanwezige epoxyring door geschikte middelen, waarin de gewenste groep

5 Z aanwezig is, b.v. alcoholaten, thiofenolaten of aminen, afgesplitst en gesubstitueerd. Daarna wordt het kernstandige chlooratoom tegen een heterocyclische base met een secundair stikstofatoom uit gewisseld, de nitroverbinding gereduceerd en het reductieprodukt gediazoteerd.

10 Moet in het onderhavige diazotypemateriaal een p-di-alkylamino diazoverbinding worden toegepast, dan kan men van o-nitrofenol uitgaan, dat op de boven weergegeven wijze wordt veretherd. De ontstane nitroverbinding wordt op een op zich-
15 zelf bekende wijze gereduceerd en gedialkyleerd. De invoering van een aminogroep op de p-plaats ten opzichte van de dialkylaminogroep kan door koppeling met een diazoverbinding en vervolgens reductief splitsen van de ontstane azokleurstof of door reductie van de overeenkomstige nitroso- resp. nitro-
20 verbinding plaatsvinden, welke laatsten tevoren op een op zichzelf bekende wijze kunnen worden verkregen. Daarna volgt de omzetting met salpeterig zuur in de diazoverbinding.

Vanzelfsprekend kunnen de verkregen produkten ook in een andere volgorde worden opgebouwd.

20 Een uitvoerige beschrijving van de eigenschappen en de bereiding van de afzonderlijke verbindingen wordt in de voorbeelden weergegeven, waarin de eenheid van volume 1 cm³ en de eenheid van gewicht 1 g is. Op het formuleblad zijn nog enige volgens de uitvinding toegepaste diazonium-
25 zouten weergegeven. De smeltpunten in °C van de aan deze diazoniumzouten ten grondslag liggende nitroverbindingen (nitrogroep op de p-plaats t.o.v. de -NR₁R₂-groep) zijn:
1) 94°C, 2) 92°C, 3) 92°C, 4) 198°C (als HCl-zout),
30 5) 108-109°C, 6) 131°C, 7) 78-79°C, 8) 101°C.

De cijfers 1) tot 8) stemmen met de nummers van de formules overeen.

Voorbeeld I:

35 Een in de diazotypie gebruikelijke copieerpapier, dat aan een zijde van een overtrek van colloidaal kiezelzuur en polyvinylacetaat was voorzien, werd op het bestreken oppervlak met een oplossing bekleed, die per 100 vol.dln water

4,0 gew. dln citroenzuur

5,0 gew. dln thioureum

3,0 gew. dln aluminiumsulfaat

3,5 gew. dln 1,3,6-naftaleentrisulfonzuur-natrium-
zout

2,4 gew. dln 2,7-(hydroxynaftaleen-3,6-disulfon-
zuur-natriumzout

1,0 gew. dl zinkchloride en

2,3 gew. dln van de diazoverbinding uit 1-amino-
4-pyrrolidino-3-(γ -hydroxye-
thylamino- β -hydroxypropoxy)-
benzeen in de vorm van het zout-
zure zinkchloridedubbelzout (for-
mule 6),

bevat. Na het drogen wordt het gesensibiliseerde papier onder
een transparant origineel belicht en met ammoniak ontwikkeld.
Men verkrijgt blauwe afbeeldingen op witte ondergrond. De ko-
pieën zijn zeer goed houdbaar.

De toegepaste diazoverbinding wordt als volgt ver-
kregen:

173 gew. dln 2-chloor-5-nitrofenol worden in
250 vol. dln methylglycol opgelost, hieraan 276 gew. dln epi-
chloorhydrine toegevoegd en tot bijna koken verhit. Bij het
langzamerhand toedruppelen van 100 vol. dln 40% 's natronloog
gaat de oplossing hierna zonder verdere verwarming koken.
Nadat alles is toegedruppeld wordt nog één uur onder terug-
vloeiakoeling gekookt. Daarna filtreert men de nog warme
oplossing, voegt hieraan 100 vol. dln water toe, koelt goed
af en zuigt het verkregen neerslag af. Dit wordt gedroogd en
uit methanol herkristalliseerd. De opbrengst bedraagt 183 gew.
dln met smeltpunt 93°C.

45 vol. dln van de aldus verkregen 2-chloor-5-nitro-
fenyl-glycide-ether in 100 vol. dln dioxan wordt in de loop
van 2 uur onder roeren en koelen met ijs in een oplossing
van 120 gew. dln ethanolamine in 100 vol. dln dioxan druppels-
gewijze toegevoegd. Daarna laat men de oplossing 15 uur bij

kamertemperatuur staan, giet deze in water uit, zuigt het verkregen neerslag af en droogt. Opbrengst aan ruwe stof: 55 gew. dln 1-nitro-4-chloor-3-(γ -hydroxy-ethylamino- β -hydroxy-propoxy)-benzeen met smeltpunt 132-133°C.

5 55 gew. dln van dit tussenprodukt worden 3 uur met 70 vol.dln pyrrolidine en 10 vol. dln water gekookt, in water uitgegoten, afgezogen en uit methanol herkristalliseerd. Opbrengst 40 gew.dln 1-nitro-4-pyrrolidino-3(γ -hydroxyethyl-amino- β -hydroxy-propoxy)-benzeen met smeltpunt 131°C.

10 40 gew.dln 1-nitro-4-pyrrolidino-3-(γ -hydroxyethyl-amino- β -hydroxy-propoxy)-benzeen worden onder koelen met ijs in 86 vol.dln geconcentreerd zoutzuur en 40 vol.dln water met zinkstof tot 1-amino-4-pyrrolidino-3-(γ -hydroxyethylamino- β -hydroxypropoxy)-benzeen gereduceerd. De gefiltreerde oplossing wordt daarna met 37 vol.dln zoutzuur gemengd en met 15 62 vol.dln van een 2 n natriumnitrietoplossing onder koelen met ijs gediazoteerd. De neergeslagen diazoverbinding wordt uit water en keukenzout herkristalliseerd. Opbrengst: 50 gew. dl.

20 Voorbeeld II:

Een in de diazotypie gebruikelijke licht-kopieerpapier, dat aan een zijde van een overtrek van colloidaal kiezelzuur en polyvinylacetaat is voorzien, wordt op het voor behandelde oppervlak met een oplossing bestreken, die 25 per 100 vol.dln water

3,5 gew.dln citroenzuur

3,5 gew.dln boorzuur

5,0 gew.dln thioureum

1,2 gew.dln 3,5-dihydroxy-4-broombenzoëzuur-2'-diethyl-amino-anilide

30 1,0 gew.dln zinkchloride

2,2 gew.dln van een diazoverbinding van 1-amino 4-pyrrolidino-3-(γ -di-n-propylamino- β -hydroxypropoxy)-benzeen in de vorm van het zoutzure zinkchloride dubbelzout (formule 7),

35

bevat. Men gaat op de in voorbeeld I beschreven wijze tewerk en verkrijgt een rode afbeelding op witte ondergrond.

De diazoverbinding wordt als volgt verkregen:

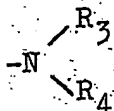
45 gew.dln 2-chloor 5-nitrofenylglycideëther worden met 60 vol. dln di-n-propylamine gedurende 3 uur op een stoombad verwarmd. Daarna wordt in ijswater uitgegoten, het neergeslagen produkt afgezogen en gedroogd. Opbrengst aan ruwe stof 55 gew.dln met een smeltpunt 41-42°C. De verdere verwerking wordt geheel analoog aan voorbeeld I uitgevoerd.

Even goede resultaten verkrijgt men bij toepassing van verbindingen met de formules 1-5 en 8, die analoog de verbinding met de formule 6 kunnen worden bereid.

In de formule 5 gaat het om een N-n-butyl-, in de formule 7 om een N-di-n-propylverbinding.

Conclusies:

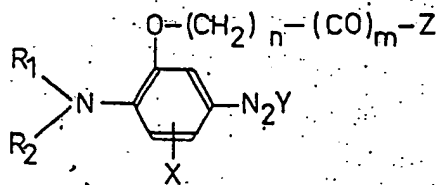
Lichtgevoelige kopieermateriaal, met het kenmerk, dat het als lichtgevoelige stof tenminste één derivaat met een aan één zijde gediazoteerd p-fenyleendiamine met de algemene formule B bevat, waarin R_1 een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen, R_2 een alkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of een aralkylgroep met ten hoogste 10 koolstofatomen of R_1 en R_2 tezamen met het stikstofatoom, waaraan ze zijn gebonden, een heterocyclische groep vormen, die één of meer substituenten kan dragen, Z een alkoxygroep, een gearyleerde alkoxygroep, een aryloxygroep, een alkylmercaptogroep, een arylmercaptogroep of een groep



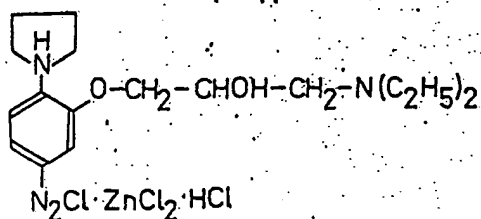
waarin R_3 waterstof, een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen of een hydroxyalkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen en

- R_4 een alkylgroep met 1-4 koolstofatomen, een hydroxyalkylgroep met ten hoogste 4 koolstofatomen of een aralkylgroep met ten hoogste 10 koolstofatomen voorstellen of R_3 en R_4 tezamen met het stikstofatoom, waaraan ze zijn gebonden,
- 5 een heterocyclische groep vormen die één of meer substituenten kan dragen, X waterstof, halogeen of een methylgroep, en Y : een anion van een zuur voorstellen.

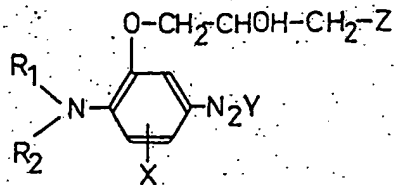
A.



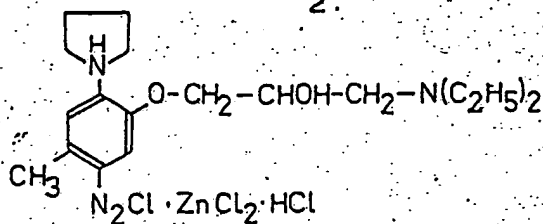
1.



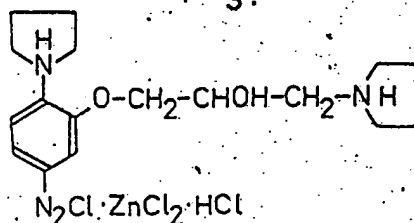
B.



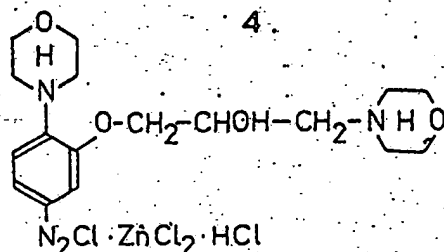
2.



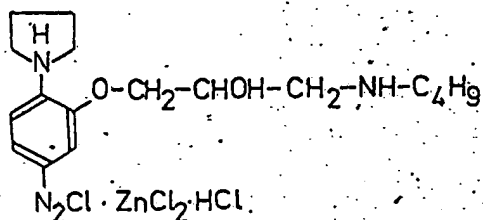
3.



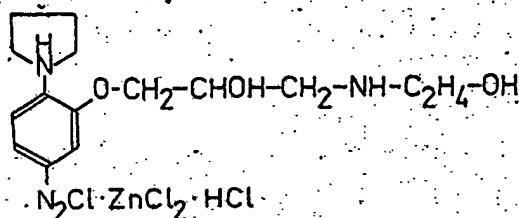
4.



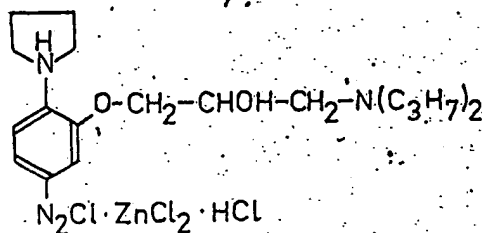
5.



6.



7.



8.

